

10/537602
PCT/JPU3/15592
16.1.2004

5103/15592

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

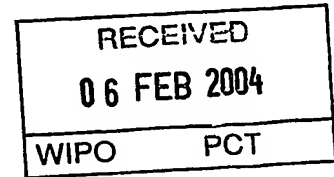
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 5 5 4 1 9
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 5 5 4 1 9]

出 願 人
Applicant(s): 綜研化学株式会社
鳥居 徹
樋口 俊郎

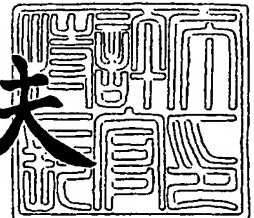


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 SK354KT220
【提出日】 平成14年12月 6日
【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都杉並区荻窪 4 - 1 8 - 1 8

【氏名】 鳥居 徹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区荏田東 3 - 4 - 2 6

【氏名】 樋口 俊郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都台東区池之端 2 - 3 - 1 9 - 8 0 1 エステヴィア
ン池之端

【氏名】 西迫 貴志

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県狭山市広瀬東 1 丁目 1 3 番 1 号 綜研化学株式会
社研究所内

【氏名】 滝沢 容一

【特許出願人】

【識別番号】 000202350

【住所又は居所】 東京都豊島区高田 3 丁目 2 9 番 5 号

【氏名又は名称】 綜研化学株式会社

【代表者】 中島 幹

【特許出願人】

【識別番号】 502289363

【氏名又は名称】 鳥居 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000235576

【氏名又は名称】 樋口 俊郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066039

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 着色球状粒子のマイクロチャネル製造方法、それに用いるマイクロチャネル式製造装置及び着色球状粒子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

着色連続相と球状粒子化相とが互いに O/W 型又は W/O 型の関係にあつて、前記着色連続相が移送される第 1 マイクロチャネルから、第 2 マイクロチャネルに流れる流動媒体の前記球状粒子化相内に 1 色相又は 2 色相以上の前記着色連続相を順次突出させて形成させる着色球状ポリマー粒子の製造方法において、

重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色染料が分散されている前記着色連続相を、前記第 1 マイクロチャネルに移送させ、

次いで、前記着色連続相を、前記第 2 マイクロチャネル内を流れる水性又は油性の前記球状粒子化相中に、連続又は間欠的に順次突出させ、

次いで、前記球状粒子化相中に突出された突出物が、流れる球状粒子化相中で順次球状化されながら順次前記重合性樹脂成分を重合硬化させる又は球状化された後、別途容器中で前記重合性樹脂成分を重合硬化させることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャネル製造方法。

【請求項 2】

前記重合性樹脂成分の重合硬化が UV 照射下及び／又は加熱下で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャネル製造方法。

【請求項 3】

前記着色連続相を、異なる 2 色の染料が分相するように形成させ、且つ層流（非乱流）下に前記第 1 マイクロチャネルから前記球状粒子化相中に突出させ、順次 2 色相を有する着色球状重合粒子にすることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャネル製造方法。

【請求項 4】

前記着色連続相を、無彩色の白、黒又は有彩色の赤、青、緑、紫及び黄から選ばれる何れかの 2 色に分相させていることを特徴とする請求項 3 に記載の着色球

状ポリマー粒子のマイクロチャネル製造方法。

【請求項 5】

2 色に分相させた前記着色連続相の前記重合性樹脂成分を、互いに異なる正負に帯電する重合性モノマーで形成させ、得られる 2 色相を有する前記球状重合体粒子を正極及び／又は負極の帯電性にすることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャネル製造方法。

【請求項 6】

2 色相に分相させた前記着色連続相を、互いに異なる正負に帯磁する磁性体粉を分散させた前記重合性樹脂成分で形成させ、得られる 2 色相を有する前記球状重合体粒子を正極及び／又は負極の帯磁性にすることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャネル製造方法。

【請求項 7】

体積基準で表して平均粒子径を $1 \sim 400 \mu\text{m}$ の範囲になるようにすることを特徴とする請求項 1 ～ 6 の何れかに記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャネル製造方法。

【請求項 8】

重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色染料を分散させてなる着色連続相と球状粒子化相とが互いに O/W 型又は W/O 型の関係にあつて、前記着色連続相が移送される第 1 マイクロチャネルから、第 2 マイクロチャネル内を流れている水性又は油性の前記球状粒子化相中に、前記着色連続相を連続又は間欠的に突出させて、着色球状ポリマー粒子を形成させるマイクロチャネル式製造装置において、

前記着色連続相を移送させる筒状の前記第 1 マイクロチャネルの一方端が、前記球状粒子化相が流れている筒状の前記第 2 マイクロチャネルに、前記球状粒子化相の流れ方向に向かって鋭角、直角及び鈍角の何れかの交角で連結されていることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャネル式製造装置。

【請求項 9】

重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色染料を分散させてなる着色連続相と球状粒子化相とが互いに O/W 又は

W/O型の関係にあって、前記着色連続相が移送される第1マイクロチャンネルから、第2マイクロチャンネル内を流れている水性又は油性の前記球状粒子化相中に、前記着色連続相を連続又は間欠的に突出させて、着色球状ポリマー粒子を形成させるマイクロチャンネル式製造装置において、

前記着色連続相を移送させる筒状の前記第1マイクロチャンネルの一方端と、前記球状粒子化相が流れている筒状の前記第2マイクロチャンネルの一方端とが、互いに同軸直線方向に連結され、

前記連結部位近傍の同一面上の両側に、前記第1マイクロチャンネル内の前記着色連続相の移送方向に向かって鋭角、直角及び鈍角の何れかの交角で前記球状粒子化相の供給用又は供給・循環用のサイド・マイクロチャンネルが設けられ、

前記両サイド・マイクロチャンネルから第2マイクロチャンネル内に流す前記球状粒子化相を供給又は供給・循環させることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置。

【請求項10】

前記第1マイクロチャンネルの他方端に、この第1マイクロチャンネル内に2色相の前記着色連続相を形成させるそれぞれ異なる着色流動媒体を供給させる第3マイクロチャンネルと第4マイクロチャンネルとが、V字型を形成するように連結され、且つ前記第3及び第4マイクロチャンネルとが、前記第1及び第2マイクロチャンネルと同一平面上になるように設けられていることを特徴とする請求項8又は9に記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置。

【請求項11】

前記第1及び第2マイクロチャンネルの垂直切断口の形状が、円形、楕円形及び四角形（正四角形、長方形）の何れかであることを特徴とする請求項8又は9に記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置。

【請求項12】

請求項8～11の何れかに記載する製造装置を用いて、粒子径測定装置及び前記第1マイクロチャンネル及び前記第2マイクロチャンネルの流量を制御する機構を備え、粒子径を一定に形成させる制御システムを設けることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置。

【請求項 13】

平均粒子径が体積基準で表して $1 \sim 400 \mu\text{m}$ の範囲にある球状ポリマー粒子であって、前記平均粒子径の分布度が、相対標準偏差値で表して 5% 以下で、且つ前記球状ポリマー粒子が、無彩色の白、黒、又は有彩色の赤、青、緑、紫及び黄から選ばれる何れか少なくとも 1 色相以上の着色相を有していることを特徴とする着色球状ポリマー粒子。

【請求項 14】

請求項 12 に記載する着色球状ポリマー粒子の着色相が、無彩色の白、黒、有彩色の赤、青、緑、紫及び黄から選ばれる何れかの 2 色相であることを特徴とする 2 色球状ポリマー粒子。

【請求項 15】

前記 2 色相が、それぞれ正極及び／又は負極の荷電に帯電性であることを特徴とする請求項 14 に記載の 2 色球状ポリマー粒子。

【請求項 16】

前記 2 色相が、それぞれ正極及び／又は負極に帯磁する帯磁性であることを特徴とする請求項 14 に記載の 2 色球状ポリマー粒子。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、着色球状粒子の製造方法及び製造装置に関し、より詳細には、キャラクター、グラフィック、画像表示等のディスプレイに有用使されるカラー球状微粒子で、特にそのカラーが 1 色又は 1 色以上の多着色相を有し、しかも、粒子径分布の少ない着色球状粒子の新規な製造方法及びその製造装置に関する。

また、本発明は、画像表示装置に用いられ、そのディスプレイ性の観点からこの着色相が 2 色相であって、電氣的又は磁性的に反転表示性に優れる帯電性又は帯磁性である着色球状粒子、その新規な製造方法及びその製造装置に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、多種多様の情報が、記録・保存・伝送・表示として世の中に出力されて

いる。例えば、CRT、PDP及びLCD等による表示（ディスプレイ）として、複写機、ファクシミリ及びプリンター等の電子写真画像による紙（ハードコピー）への記録・保存・表示として、また、携帯電話、DTA等による伝送・表示として、更には、PLDのような帯電性白黒着色粒子を電気泳動させて画像を表示させる等の如くその出力形態も多岐に及んでいる。

【0003】

このような状況にあって、電気泳動表示セル内で電氣的に帯電する帯電性着色樹脂微粒子の泳動に係わって、【特許文献1】、【特許文献2】及び【特許文献3】には電気泳動表示装置が提案されている。例えば、【特許文献3】には、単純マトリックス駆動による表示コントラストを可能にさせる電気泳動表示装置が提案され、シリコンオイル、トルエン、キシレン、高純度石油等の透明有機絶縁液体セルに装填されたポリスチレン、ポリエチレン等の白、黒着色帯電泳動微粒子が記載されている。

【0004】

また、このような着色樹脂微粒子に係わって、【特許文献4】には、油溶性染料を含有させた平均粒子径 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ のアクリル系着色樹脂微粒子が記載され、例えば、（メタ）アクリル系モノマーとスチレン系モノマーとの共重合体からなる着色樹脂微粒子も開示されている。その作製方法として、水系媒体中に分散する乳化重合又は懸濁重合等によって調製された平均粒子径が $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の（メタ）アクリル系モノマーの（共）重合体、スチレン系（共）重合体、（メタ）アクリル系モノマーとスチレン系モノマーとの共重合体等のシード粒子に、アルキル基がメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチル、メトキシエチル、グリシジル等のアクリル系モノマーと油溶性染料とを吸収させて重合させるものである。

【0005】

また、【特許文献5】には、静電荷像現像用トナー粒子として粒子径が $6 \sim 8 \mu\text{m}$ のスチレンとメチルアクリレート、*n*-ブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート等とのスチレン-（メタ）アクリル系共重合体の青色

、黄色、赤色等の染料含有着色樹脂粒子が記載され、ブローオフ法によるその帯電量が、 $-25 \sim -30$ ($\mu\text{c/g}$) 範囲の帯電特性を発揮する樹脂粒子として提案されている。また、その作製方法としては、着色剤の染料をアルコール系溶媒に溶かした系に、シード重合法や懸濁重合法で重合成長させて得られた熱可塑性の樹脂粒子を添加させて、着色剤を染着させるものである。

【0006】

また、【特許文献6】には、粒子回転型ディスプレイ装置が記載され、開示されている2色に色分けされた表示用回転粒子の製造方法として、ワックスに酸化チタンを添加し、スプレードライヤー法で造粒、分級後、平均粒径 $50 \mu\text{m}$ の白色ワックス粒子の半球面に、カーボンブラック分散アルキッド樹脂エナメルをスプレー着色させる。また、ワックスに緑色顔料、赤色顔料、青色顔料をそれぞれ分散させ、造粒、分級して平均粒子径 $30 \sim 150 \mu\text{m}$ の緑色、青色、赤色のそれぞれ粒子を、RTVゴムに分散させたゴム塊を 90°C に加熱しながら遠心力下に色分けさせて、冷却後に薄板状に切ったゴムから色分けされた表示用粒子を回収するものである。

【0007】

また、【特許文献7】には、PLD等の表示に用いられる2色に色分けされた表示用回転粒子の製造方法として、微小ボールの半球面に真空蒸着法、スパッタ法、化学気相成長法、スピナ塗布方法等の薄膜作製方法を用いて異なる着色層を形成させることが記載されている。

【0008】

また、【特許文献8】には、マイクロカプセル内にある、回転可能な白黒2色の帯電性電気泳動性着色ボールが記載されている。その2色ボールの製造方法として、白色の二酸化チタンを充填したガラスビーズ及びプラスチックビーズを作製し、次いで、この半球面を黒色材料である硫化アンチモンとフッ化マグネシウムの混合物を真空蒸着させる方法が記載されている。

【0009】

【特許文献1】 特開平9-185087号公報

【特許文献2】 米国特許第3612758号公報、

【特許文献3】特開2001-249366号公報

【特許文献4】特開2001-89510号公報

【特許文献5】特開平4-243267号公報

【特許文献6】特開昭64-42683号公報

【特許文献7】特開平11-352421号公報

【特許文献8】特開2000-122103号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

以上のような状況下において、従来から、各種の表示デバイスに用いられ、2色相である例えば白黒球状粒子を反転させてディスプレイさせる表示用2色カラー粒子が種々提案されている。しかしながら、上述する【特許文献4】及び【特許文献5】には、液状媒体系における乳化重合法等のように膜乳化法により樹脂球状粒子を形成させながら、染顔料を粒子に内包させて着色させる、単分散性に優れる多数の着色樹脂球状粒子を一工程で製造する方法が提案されているが、何れも単色のカラー樹脂粒子である。

【0011】

一方、【特許文献7】及び【特許文献8】に記載する如く、予め作製した白色粒子の半球面をスパッタリングや、真空蒸着法等で黑色成分をコーティングさせる製造方法が提案されている。また、【特許文献6】に記載する製造方法は、2色相化がスパッタリングや、真空蒸着法等のようにコスト高の傾向になる製造方法ではないものの、その粒子化はスプレードライヤー法であって、周知の如くこの方法で得られる造粒物は粒度幅が大きく分級を要し、歩留まり及び粒子の単分散性も著しく劣るのが一般的である。しかも、提案されている2段工程による2色化も極めて煩雑である等から、何れの提案も未だ十分満足される2色化球状粒子の製造方法ではない。

【0012】

そこで、本発明による目的は、特に各種の表示デバイスに用いられる2色相を有し、単分散性に優れる球状着色樹脂粒子を、簡便な製造装置で、簡便な製造方法で、しかも、歩留まりよく製造できることを特徴とする単分散着色球状樹脂粒

子の製造方法、その製造装置及びそれによって得られる種々の2色に色分けされた2色着色球状粒子を提供することである。

【0013】

また、本発明による他の目的は、このように製造される2色相着色球状粒子が、ディスプレイ性の観点から、例えば、電界表示セル内で、又は磁界表示セル内で反転表示性に優れる2色着色球状粒子及びその製造方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討し、従来からO/W型又はW/O型の分散系においてO相又はW相の液滴をそれぞれW相又はO相内に分散させると、それぞれその液滴が変形する際に生ずる界面張力がせん断力として働き、自発的に液滴が球状に形成されることに着目して、O/W型の関係にある分散系で、重合性の樹脂中に青色染料を分散させた流動性のO相を、所定のフロー（流れ）にあるW相に突出させた液滴が、球状に重合しなら青色に着色された球状粒子に形成されることを見出して、本発明を完成させるに至った。

【0015】

本発明によれば、着色物連続相と球状粒子化分散相とが互いにO/W型又はW/O型の関係にあって、この1色相又は2色相以上の着色物連続相が移送する第1マイクロチャンネルから、第2マイクロチャンネル中に流れている流動媒体の球状粒子化分散相内に、この着色物連続相を連続又は間欠的に順次突出させて、この第2マイクロチャンネル中を流れながら着色物連続相の突出物が球状化され、重合硬化されて所定の粒径を有する着色球状樹脂粒子にすることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法を提供する。

【0016】

すなわち、本発明によれば、重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色染料を分散させたO相又はW相である1色相又は2色相以上の着色連続相を第1マイクロチャンネルに移送させる。

次いで、この着色連続相を、第2マイクロチャンネル内に流れているW相又は

○相の球状粒子化分散相中に、連続又は間欠的に突出させる。

次いで、このように突出された着色物連続相の突出物は、○／W型又はW／○型の関係において、第2マイクロチャンネル内のW相又は○相中を流されながら順次球状の微粒液滴に変形し、同時又は時間差にその重合性樹脂成分が重合硬化されて着色球状ポリマー粒子が製造される。

【0017】

また、本発明によれば、このようにして製造される着色粒子は、上述した着色物連続相が一色相である場合には、体積基準で表す平均粒子径1～400 μ m範囲にある球状ポリマー粒子で、且つその球状ポリマー粒子が、無彩色の白、黒、又は有彩色の赤、青、緑、紫及び黄から選ばれる何れかの単色に形成されていることを特徴とする着色球状ポリマー粒子を提供する。

【0018】

また、本発明によれば、このようにして製造される着色粒子は、上述した着色物連続相が二色相である場合には、体積基準で表す平均粒子径1～400 μ m範囲にある球状ポリマー粒子で、且つその球状ポリマー粒子が、無彩色の白、黒、又は有彩色の赤、青、緑、紫及び黄から選ばれる何れかの2色相に形成されていることを特徴とする2色球状ポリマー粒子を提供する。

【0019】

更にはまた、本発明によれば、このような単分散性で単色又は2色に色分けられた着色球状ポリマー粒子は、着色物連続相と球状粒子化相とが互いに○／W型又はW／○型の関係にあつて、○相又はW相である着色物連続相が移送される第1マイクロチャンネルと、球状粒子化相のW相又は○相である流動媒体が流れている第2マイクロチャンネルとが設けられ、この第1マイクロチャンネルから着色物連続相を、第2マイクロチャンネルの球状粒子化相に突出させて、所定の粒径を有する着色球状ポリマー粒子を調製できる製造装置であることを特徴としている。そこで、本発明によれば、以下に示す第1及び第2の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置を提供することができる。

【0020】

すなわち、本発明による第1の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製

造装置は、油性又は水性の着色物連続相を移送させる筒状の第1マイクロチャンネルの一方端が、所定のフロー F_2 (ml/h) で水性又は油性の球状粒子化相が流れている筒状の第2マイクロチャンネルに、球状粒子化相の流れ方向に向かったの交角（又は開き角）が鋭角、直角又は鈍角の何れかで連結されていることを特徴とするものである。

【0021】

また、本発明による第2の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置は、油性又は水性の着色連続相が移送される筒状の第1マイクロチャンネルの一方端と、水性又は油性の球状粒子化相が流れている筒状の第2マイクロチャンネルの一方端とが、互いに同軸直線方向で連結されていることを特徴とする。

更には、第1及び第2マイクロチャンネルの両者が連結している部位近傍の同一面上の両側に、着色連続相の移送方向に向かったの交角（又は開き角）が鋭角、直角又は鈍角の何れかでサイド・マイクロチャンネルが設けられていることを特徴とし、しかも、この両サイド・マイクロチャンネルから、水性又は油性の球状粒子化相を第2マイクロチャンネルに供給されることを特徴とするのである。

【0022】

（作用）

以上から、本発明によるマイクロチャンネル式製造装置を用いて、本発明による製造方法で色球状ポリマー粒子を製造させると、マイクロチャンネルの流路幅が数百 μ m程度の極細においては、そこを流れる流体は、粘性が支配的となるためレイノルズ数がおおむね1000以下であり、層流状態になる傾向にある。従って、本発明における第1マイクロチャンネル内に流体を流すと、ほぼ層流状態で移送される傾向にある。このチャンネル内を移送させる本発明における着色物流体を、例えば、2色相に色分けさせた流体でも層流状態で、すなわち、2色が混ざらない連続相として移送させることができる。このように第1マイクロチャンネル内を移送させる着色物連続相のO相を、W相が流れる第2マイクロチャンネル内に、突出させることで、後述する本願発明の実施例による事実からも明らかなように、明確に色分けされた2色球状樹脂粒子が、その平均粒子径の分布度が小さい着色球状ポリマー粒子として形成される（図5参照）。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明による着色球状粒子のマイクロチャネル製造方法、その着色球状粒子及びそのマイクロチャネル式製造装置に係わる実施形態について更に説明する。

【0024】

そこで、既に上述した如く、本発明による着色球状粒子のマイクロチャネル製造方法は、2種の流体が混合・分散される系が互いにO/W又はW/O型の関係にあつて、本発明においては、例えば、着色物連続相を形成するO相を第1マイクロチャネルを通して、W相として所定のフロー F_2 (ml/h) で流れている第2マイクロチャネル内に、突出・分散させて、この球状粒子化相である第2マイクロチャネル内を流れながら着色球状ポリマー粒子に形成させることが特徴である。

また、本発明においては、重合性樹脂成分を含有する流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色染料を分散させてなるO相である着色物連続相は、このチャネルのレイノズル数が1000以下であることから移送される流体は、層流状態で移送される傾向にある。特に本発明においては、この着色物連続相を明確に異なる二色相を層流下に連続相として第1マイクロチャネル内を移送できることが特徴である。

そこで、移送させる着色流動媒体の粘度、表面張力、密度、媒体の液性（極性基）等にもよるが、本発明においては、O相又はW相である着色物連続相を、第1マイクロチャネル内にフロー $F_1 = 0.01 \sim 10$ (ml/h) で、好ましくは $0.01 \sim 5$ (ml/h) で適宜移送又は第2マイクロチャネル内に突出させることができる。また、第2マイクロチャネル内に流す球状粒子化相は、突出させた着色物連続相が流れながら適宜球状化される範囲で、そのフロー $F_2 = 1 \sim 100$ (ml/h) で、好ましくは $1 \sim 50$ (ml/h) で流すことができる。

【0025】

従って、本発明において、着色物連続相の移送又は突出フロー F_1 と、球状粒

子化相のフロー F_2 とは、後述する実施例に示す事実から、本発明において、着色球状重合粒子の生成量、その平均粒子径及びその単分散性等は、両相を形成する例えば、流体粘度、密度、表面張力等の液性との係わりにおいて、 F_2/F_1 なるフロー比を適宜決定することができる。

【0026】

また、第2マイクロチャンネル内に突出された着色物連続相は、突出・分散・移送中に球状粒子化され、その突出着色連続相中の重合性樹脂成分を適宜好適に重合硬化させなければならない。本発明においては、球状化後の突出着色連続相の球状形状は安定しているので、この重合硬化は必ずしもこの第2マイクロチャンネル内を流れながら完全に重合硬化されなくても、第2マイクロチャンネル系外に設ける別途容器内でUV照射下及び／又は加熱下に適宜重合硬化させることもできる。

【0027】

そこで、本発明において、着色物連続相が、2色に色相を分相させるに用いられる着色材として、無彩色の白および黒の2色、又は有彩色の赤、青、緑、紫及び黄等から選ばれる何れかの2色の分相色相を挙げることができる。このような色相を形成させる染顔料としては、本発明で好適に使用される後述する重合性樹脂成分を含有する流動性分散媒体に不溶性又は均一に分散される限りににおいて特に限定することなく適宜選んで用いられる。本発明において、好ましくはモノマーより水に溶解し難い油溶性染料であれば適宜好適に使用される。その油溶性染料として、例えば、黒・・・Olesolol Fast Black, BONJET BLACK CW-1, Solvent Black 27Cr(3価)5%含有, Pigment Black7／水、赤・・・VALIFAST RED 3306, Olesolol Fast RED BL, Solvent RED 8Cr(3価)5.8%含有、青・・・カヤセットブルー, Solvent Blue 35、黄色・・・VALIFAST YELLOW 4120, Oil Yellow 129, Solvent Yellow 16, Solvent Yellow 33, Disperse Yellow 54、レモン色・・・Piast Yellow 8005、緑・・・Oil Green 502, Opas Green 502, Solvent Green 3、マゼンダ・・・VALIFAST PINK 2310N, Plast RED D-54, Plast RED 8355, Plast RED 8360, Plast Violet 8850, Disperse Violet 28, Solvent RED 149, Solvent RED 49, Solvent RED 52, Solvent RED 218Cr(3価)4%含有、シアン

・ ・ ・ VALIFAST BLUE 2610, VALIFAST BLUE 2606, Oil BLUE 650, Plast BLUE 8580, Plast BLUE 8540, Oil BLUE 5511, Solvent Blue 70 Cu4%含有、オレンジ
・ ・ ・ Oil Orange 201, VALIFAST ORANGE 3210, Solvent Orange 70, カヤセツトオレンジG、ブラウン ・ ・ ・ VALIFAST BROWN 2402, Solvent Yellow 116, Kaya set Flavine FG等を挙げることができる。また、例えば、ソルベントブルー、ソルベントレッド、ソルベントオレンジ、ソルベントグリーン、ルモゲンFオレンジ等が挙げられる。また、例えば、クラリン系、ペリレン系、ジシアノピニル系、アゾ系、キノフタロン系、アミノピラゾール系、メチン系、ジシアノイミダゾール系、インドアニリン系、フタロシアニン系等の筆記記録液に通常使用されている染料や、感熱記録紙や感温色材として用いられるロイコ染料や、また、例えば、ローダミンBステアレート（赤色215号）、テトラクロルテトラブロムフルオレセン（赤色218号）、テトラブロムフルオレセン（赤色223号）、スダンII I（赤色225号）、ジブロムフルオレセイン（橙色201号）、ジヨードフルオレセイン（橙色206号）、フルオレセイン（黄色201号）、キノリンエローSS（黄色204号）、キニザリンググリーンSS（緑色202号）、アズリンパープルSS（紫色201号）、薬用スカーレット（赤色501号）、オイルレッドX0（赤色505号）、オレンジSS（橙色403号）、エローAB（黄色404号）、エローOB（黄色405号）、スダンブルーB（青色403号）等の化粧品に使用されているタール系染料をも挙げることができる。

【0028】

また、本発明においては、これらの染料の単独又は2種以上を混合させて使用され、また、必要に応じて各種の直接染料、酸性染料、塩基性染料、アゾイック染料、反応性染料、蛍光染料及び蛍光増白剤や、更には（メタ）アクリル系モノマー（A）のモノマーへの分散が可能である、例えば、イエロー顔料としてパーマネントイエローDHG、リオノールイエロー1212B、シムラーファーストイエロー4400、ピグメントイエロー12、マゼンダ顔料としてピグメントレッド57:1、リオノールレッド6B-4290G、イルガライトルビン4BL、ファストゲンスーパーマゼンダRH、シアン顔料としてリオノールブルー7027、ファストゲンブルーBB、クロモフタルブルー4GNP、ブラック顔料としてカーボンブラック、ブラッ

クパールズ430、チタンホワイト、ベンガラ、群青等の各種の無機・有機顔料等も使用することができる。また、これらの染料及び顔料（又は染顔料）は、上述する水性又は油性の流動性の着色連続相を形成させる重合性樹脂成分（後述するモノマー）の種類及び着色連続相への分散性、得られる着色粒子の用途、すなわち、複写機、ファクシミリ及びレーザプリンター等の電子写真画像装置や、特に本発明による2色粒子を用いるPLDや他のカラー表示デバイス等における画像表示及び／または印字表示に係わる所望する色調等に応じて適宜選んで使用することができる。

【0029】

これら着色剤としての染顔料の添加量は、特に限定されるものではなく、また、その着色粒子の用途等によっても所望される色調が異なり、また、上述する着色連続相中での分散性等から、本発明においては、着色連続相中の重合硬化成分である全重合性樹脂成分100重量部当たり、0.1～10重量部で、好ましくは2～8重量部の範囲で適宜好適に添加することができる。

【0030】

また、本発明において、好ましくは、この2色に分相させた着色物連続相の重合性樹脂成分を、互いに異なる正負に帯電する重合性樹脂成分で形成させる。得られる2色相を有する球状重合体粒子が、例えば、PLD等の電気泳動性表示セルにディスプレイ用着色球状粒子に用いられるに、正負2極帯電性にするように2色相を形成する樹脂成分を適宜選んで使用することができる。

【0031】

そこで、このような観点から、本発明に用いる重合性樹脂成分（又は重合性モノマー）として、下記に種々挙げる重合性モノマーの具体例として示すモノマー種から明らかなように、本発明に用いる重合性モノマーの官能基又は置換基の種類によって、既に上述する本発明における帯電性は、それぞれ（－）帯電性と（＋）帯電性を示す傾向にあるモノマー種を挙げるることができる。従って、少なくとも2種以上の複数種のモノマーを本発明における重合性樹脂成分として使用する場合には、その（＋）及び（－）帯電性を示す傾向を周知のうえで、好ましくは、同種帯電性の傾向にあるモノマー同士を複数組合わせて適宜好適に使用する

ことができる。

【0032】

一方、少なくとも1種の官能基及び／又は置換基を分子内に有する重合性樹脂成分（又は重合性モノマー）において、その官能基又は置換基としては；例えば、カルボニル基、ビニル基、フェニル基、アミノ基、アミド基、イミド基、ヒドロキシ基、ハロゲン基、スルホン酸基、エポキシ基及びウレタン結合等を挙げることができる。本発明においては、このような重合性モノマーにおける官能基又は置換基を有するモノマー種の単独又は2種以上の複数種を組合わせて適宜好適に使用することができる。

【0033】

そこで、（一）帯電性の傾向にある重合性モノマーとして、例えば、（メタ）アクリル酸アリールエステル類としては；（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル等が挙げられ、ハロゲン基としては；（メタ）アクリル酸-2-クロロエチル等が挙げられ、ニトリル基としては；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられ、エポキシ基含有重合性化合物類としては；（メタ）アクリル酸グリシジル、マレイン酸のモノ及びジグリシジルエステル、フマル酸のモノ及びジグリシジルエステル、クロトン酸のモノ及びジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノ及びジグリシジルエステル、イタコン酸のモノ及びグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノ及びジグリシジルエステル、シトラコン酸のモノ及びジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノ及びグリシジルエステル等のジカルボン酸モノ及びアルキルグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル等が挙げられ、ヒドロキシ基含有重合性化合物類としては；（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸とポリプロピレングリコール又はポリエチレングリコールとのモノエステル、ラクトン類と（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチルとの付加物等が挙げられ、フッ素ビニル単量体類としては；（メタ）アクリル酸トリフルオロジメチル、（メタ）アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、（メタ）アクリル酸-2-パーフルオロメチルエチル、（メタ）アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフ

ルオロブチルエチル, (メタ) アクリル酸-2-パーフルオロエチル, (メタ) アクリル酸パーフルオロメチル, (メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル等のフッ素置換 (メタ) アクリル酸アルキルエステル等が挙げられ、不飽和カルボン酸類としては; アクリル酸, メタアクリル酸, テトラヒドロフタル酸, イタコン酸, シトラコン酸, クロトン酸, マレイン酸, フマル酸, イソクロトン酸, ノルボルネンジカルボン酸, ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸等が挙げられ、また、これらの誘導体としての無水マレイン酸, 無水イタコン酸, 無水シトラコン酸, テトラヒドロ無水フタル酸, ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物, 酸ハライド等が挙げられ、有機ケイ素基含有 (メタ) アクリル系単量体類としては; γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0034】

また、(ポリ) アルキレングリコールのジアクリル酸エステル類としては; エチレングリコールのジアクリル酸エステル, ジエチレングリコールのジアクリル酸エステル, トリエチレングリコールのジアクリル酸エステル, ポリエチレングリコールのジアクリル酸エステル, ジプロピレングリコールのジアクリル酸エステル, トリプロピレングリコールのジアクリル酸エステル等が挙げられ、また、(ポリ) アルキレングリコールのジメタクリル酸エステル類としては; エチレングリコールのジメタクリル酸エステル, ジエチレングリコールのジメタクリル酸エステル, トリエチレングリコールのジメタクリル酸エステル, ポリエチレングリコールのジアクリル酸エステル, プロピレングリコールのジメタクリル酸エステル, ジプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル, トリプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル等を挙げることができる。

【0035】

また、スチレン系モノマーとしては、例えば、アルキルスチレンとしては; スチレン, メチルスチレン, ジメチルスチレン, トリメチルスチレン, エチルスチレン, ジエチルスチレン, トリエチルスチレン, プロピルスチレン, ブチルスチレン, ヘキシルスチレン, ヘプチルスチレン及びオクチルスチレン等が挙げられ、ハロゲン化スチレンとしては; フロロスチレン, クロルスチレン, プロモスチ

レン, ジブロモスチレン, クロルメチルスチレン等が挙げられ、その他、ニトロスチレン, アセチルスチレン, メトキシスチレン, α -メチルスチレン, ビニルトルエン, p-スチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0036】

さらに、官能基を有さない(メタ)アクリル系モノマーとしては; (メタ)アクリル酸メチル, (メタ)アクリル酸エチル, (メタ)アクリル酸ブチル, (メタ)アクリル酸オクチル等のアクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキル、アクリル酸イソボルニル等の(メタ)アクリル酸と2環式アルコールとのエステル等が挙げられ、更には、ビニル基を有するモノマーとしては、例えば、フッ素含有ビニルモノマーとしては; パーフロオロエチレン, パーフロオロプロピレン, フッ化ビニリデン等が挙げられ、ケイ素含有ビニル系モノマーとしては; ビニルトリメトキシシラン, ビニルトリエトキシシラン等が挙げられ、ビニルエステル類としては; 酢酸ビニル, プロピオン酸ビニル, n-酪酸ビニル, イソ酪酸ビニル, ピバリン酸ビニル, カプロン酸ビニル, パーサティック酸ビニル, ラウリル酸ビニル, ステアリン酸ビニル, 安息香酸ビニル, p-tert-ブチル安息香酸ビニル, サリチル酸ビニル等が挙げられ、その他としては; 塩化ビニリデン, クロロヘキサンカルボン酸ビニル, β -メタクロリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート等が挙げられる。

【0037】

一方、(+)帯電性の傾向にある重合性モノマーとして、例えば、アミド基含有ビニル単量体類としては; メタクリルアミド, N-メチロールメタクリルアミド, N-メトキシエチルメタクリルアミド, N-ブトキシメチルメタクリルアミド等が挙げられ、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物類としては; (メタ)アクリル酸アミノエチル, (メタ)アクリル酸プロピルアミノエチル, メタクリル酸ジメチルアミノエチル, (メタ)アクリル酸アミノプロピル, メタクリル酸フェニルアミノエチル, メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類, N-ビニルジエチルアミン, N-アセチルビニルアミン等のビニルアミン系誘導体類, アリルアミン, メタ

クリルアミン、N-メチルアクリルアミン、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のアリルアミン系誘導体、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド等のアクリルアミド系誘導体、p-アミノスチレン等のアミノスチレン類、N-メチロール（メタ）アクリルアミド及びジアセトンアクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類、6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミド等が挙げられる。

【0038】

また、例えば、（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン等のビニルアミン系誘導体類、アリルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアリルアミン系誘導体、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド等のアクリルアミド系誘導体、N-アミノスチレン等のアミノスチレン類、6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミド等のアミノ基含有エチレン性不飽和結合を有するモノマーが適宜好適に使用することができる。

【0039】

本発明において、既に上述した第2マイクロチャネルに着色物連続相として突出された後の重合性樹脂成分の重合時におけるこのような重合性モノマーを他の共重合モノマーに組合わせて使用する場合には、着色樹脂微粒子に託される所望する帯電性（又は電気泳動性）にもよるが、重量基準で表して、前記帯電性モノマーが、好ましくは全モノマー中1～100%の範囲で、更に好ましくは5～100%で、特に好ましくは10～100%の範囲にある重合性モノマーとの共重合体粒子であれば適宜好適に使用されて、所望する帯電性、電気泳動性を発揮する帯電性着色樹脂微粒子を提供することができる。

【0040】

また、このような本発明による帯電性着色樹脂微粒子が、例えば、電子写真画

像装置の電界系で用いられ所望する帯電性の静電着色トナーとして、また、PLD等に用いられて所望する帯電性、電気泳動性を発揮させるためには、その粒子形状も重要であって、既に上述する如く、本発明による製造方法によって得られる着色粒子は、球状で単分散性に優れていることから、粒子表面により均質に帯電させられる略球状の着色球状樹脂粒子である。また、その平均粒子径が体積基準で表して $1.0 \sim 400 \mu\text{m}$ の範囲で、好ましくは、 $1.0 \sim 200 \mu\text{m}$ で、更に好ましくは $1.0 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲に適宜調製することができる。また、その平均粒子径のバラツキが著しく低い均質な粒子を適宜調製される。本発明においては、その均斉度をCv値で表して、20%以下、好ましくは、5%以下、更に好ましくは3%以下の単分散粒子である帯電性、電気泳動性に優れる帯電性着色樹脂微粒子を提供することができる。

【0041】

また、このような均斉度の高い本発明による帯電性着色樹脂微粒子の帯電性、又は帯電性で、電気泳動性の傾向を示すその表面帯電量C ($\mu\text{C/g}$) は、既に上述した重合性モノマー種及びその組合わせによって、例えば、ブローオフ法による|C|で表される数値が、好ましくは $0.1 \leq |C| \leq 500$ の範囲に、更に好ましくは、 $0.5 \leq |C| \leq 200$ の範囲に、特に好ましくは $1 \leq |C| \leq 100$ の範囲にある帯電性着色樹脂微粒子として適宜提供することができる。

【0042】

また、本発明においては、2色相に分相させた着色物連続相を、互いに異なる正負に帯磁する従来から、通常使用されている磁性体粉を分散させた重合性樹脂成分を形成させて得られる2色相を有する球状重合体粒子を正負2極帯磁性にする単分散性着色球状粒子を提供することができる。

【0043】

また、本発明において、着色物連続相を形成させるに際して、他の添加成分として例えば、重合開始剤が挙げられ、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリウム等の過酸化物、アソビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。また、着色・重合時に好ましく用いられる重合開始剤として、例えば、アゾ系重合開始剤としては、2,2

’-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル)、2,2’-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、2,2’-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2’-アゾビス (2-ジクロプロピルプロピオニトリル)、1,1’-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ジメチル-2,2’-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 等が挙げられる。そこで、これらの重合開始剤は、通常、重合性モノマー 100 重量部当たり、0.01~5 で、好ましくは、0.5~2 であれば好適である。

【0044】

また、本発明において、着色物連続相が第2マイクロチャネルにおいて球状化着色粒子が形成させることから、その樹脂成分の重合硬化を適宜UV照射下に重合硬化できる。従って、本発明において、光重合開始剤を使用され、従来から公知であるアセトフェノン類：例えば、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン、またケトン類：例えば、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p,p’-ジクロロベンゾフェノン、p,p’-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、N,N’-テトラメチル-4,4’-ジアミノベンゾフェノン (ミヒラーケトン)、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル (2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、また、ベンゾインエーテル類：例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルメチルケタール、ベンゾイルベンゾエート、 α -アシロキシムエステル、チオキサンソン類等を挙げることができ、必要に応じてUV増感剤として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルホスフィン等の添加することができる。

【0045】

また、本発明において、適宜加熱下に重合硬化させられ、熱分解型の重合開始剤も使用することができ、例えば、有機パーオキサイド類、有機ハイドロパーオキサイド類、有機パーオキシケタール類及びアゾ化合物類等が挙げられる。有機パーオキサイド類：例えば、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキ

サイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ジアセチルパーオキサイド、ジデカノイルパーオキサイド、ジイソノナイルパーオキサイド、2-メチルペンタノイルパーオキサイド、また有機ハイドロパーオキサイド類：例えば、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、クミルハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジハイドロパーオキシヘキサン、p-メタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、また有機パーオキシケタール類：例えば、1,1-ビス(tert-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、またアゾ化合物類：例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビスシクロヘキシルニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート等が挙げられる。これらの重合開始剤は単独でも使用されるが、通常、二種以上を組合わせて使用することができる。

【0046】

また、本発明において、着色物連続相を形成させるに、必ずしも架橋構造を形成させる成分を必要としないが、必要に応じて架橋構造を導入させるため、例えば、2官能性以上の多官能性モノマーを適宜好適に使用することができる。その多官能性モノマーとして、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、N-メチロールアクリルアמיד等を挙げることができる。また、このような多官能性モノマーは、既に上述した重合性モノマー100重量部に対して、通常、0.5～50重

量部、好ましくは、1～15重量部で適宜好適に使用することができる。

【0047】

また、本発明におけるO相の着色物連続相には、必要に応じてそれ自体公知のその他の添加剤（配合剤）である、例えば、熱安定剤、分散剤、防腐剤、表面張力調整剤、消泡剤、防錆剤、酸化防止剤、近赤外吸収剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、蛍光増白剤等をそれ自体公知の処方によって添加・分散させることができる。

【0048】

以上から、このような着色物連続相を用いて、本発明によるマイクロチャネル式製造装置を表す概念図1～4を参照させながら、本発明による着色球状粒子のマイクロチャネル製造方法及びその製造に用いる本発明によるマイクロチャネル式製造装置の実施形態について以下に更に説明をする。

【0049】

本発明による着色球状ポリマー粒子は、既に上述した、例えば、第1及び第2のマイクロチャネル式製造装置を用いて適宜製造することができる。その製造工程は、第1マイクロチャネルに移送される重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体に不溶性の着色染料を分散させた1色相又は2色相以上の着色連続相を、第2マイクロチャネル内を流れている水性又は油性の球状粒子化相中に、連続又は間欠的に突出させ、この連続相と球状粒子化相とが互いにO/W型又はW/O型の関係において、この球状粒子化相を流れながら単分散の着色球状ポリマー粒子に形成され、本発明による第1及び第2マイクロチャネル式製造装置を図1～図4を参照させて以下に更に説明する。

【0050】

第1マイクロチャネル式製造装置においては、図1（a）及び図1（b）に示すように、第1マイクロチャネル1の一方端が、第2マイクロチャネル2と球状粒子化相の流れ方向に対して、連結する交角 $\theta \leq 90^\circ$ 又は 90° 以上で 160° 以下の鈍角で連結することができる。図1（a）には、この連結する交角 $\theta_1 = 90^\circ$ で連結する実施例が図示され、また、図1（b）には、この連結する交角 θ_2 が $< 90^\circ$ で、 $> 0^\circ$ の鋭角で連結する実施例が図示されている。図示されている両実施例から明らかなように、何れの第1マイクロチャネル1にも二

色相 [6 a, 6 b] の着色連続相 6 が移送されて、流動性の球状粒子化相 7 が所定のフローで流れている筒状の第 2 マイクロチャンネル 2 内に突出され、この流れの中で突出物の着色連続相 6 は [1 0 → 1 1 → 1 2] のように球状化されている。本発明の実施例においては、この連結させる交角を $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$ の範囲で適宜選んで連結させることができる。また、図示されていないが、この連結させる交角を $90^\circ < \theta \leq 160^\circ$ の鈍角で適宜好適に実施することができる。

【0051】

また、第 2 マイクロチャンネル式製造装置においては、図 2 に図示するように、第 1 マイクロチャンネル 1 の一方端と、所定の（流速）フロー F (ml/h) で球状粒子化相 7 が流れている筒状の第 2 マイクロチャンネル 2 の一方端とが、互いに同軸直線方向で連結されている。更に、この連結部位近傍の同一面上の両側に、第 1 マイクロチャンネル内の着色連続相 6 の移送方向に向かってサイド・マイクロチャンネル 5₁、5₂ が、それぞれ交角 θ_3 , $\theta_4 = 45 \pm 5 \sim 40^\circ$ の範囲で第 2 マイクロチャンネル 2 に連結されている実施例である。図示されている実施例から明らかなように、第 1 マイクロチャンネル 1 に移送される二色相 [6 a, 6 b] の着色連続相 6 が、この連結部位において、両サイド・マイクロチャンネル 5₁、5₂ から供給される流動性の球状粒子化相 7 によって、第 1 マイクロチャンネル 1 先端口における着色連続相 6 の突出物 10 が両側から供給される球状粒子化相 7 によって、もぎ取られるように第 2 マイクロチャンネル 2 内に流されて、突出着色連続相 6 の球状化物 12 が形成されている。本発明においては、この交角 θ_3 , θ_4 は、好ましく、 $\theta_3 = \theta_4$ であって、この交角 θ_3 , $\theta_4 = 45 \pm 5 \sim 40^\circ$ の鋭角の範囲で適宜選ぶことができる。また、図示されていないが、この交角 θ_3 , θ_4 を直角又は 90° 以上の鈍角の範囲で適宜好適に実施することができる。

【0052】

また、本発明において、既に上述した実施例において、第 1 マイクロチャンネル 1 に二色相 [6 a, 6 b] の着色連続相 6 を移送させるために、第 1 マイクロチャンネルの他方端に、例えば、図 3 (a) 及び (b) に図示する方式による着色連続相供給用のマイクロチャンネルを設けることができる。

そこで、図3 (a) に図示する実施例は、例えば、色相6 bが移送されている第1マイクロチャネル1の途中部位に色相6 bの移送方向に開き角 θ_6 が鋭角の範囲で第3マイクロチャネル8を連結させて、この第3マイクロチャネル8から色相6 aを供給させて、第1マイクロチャネル1内に二色相[6 a, 6 b]の着色連続相6を形成・移送させる。また、図3 (b) に図示する実施例は、図3 (b) に図示するように、第1マイクロチャネル1の他端に第3マイクロチャネル3と第4マイクロチャネル4とでV字型を形成するように連結され、この第3及び第4マイクロチャネルから異なる色相の6 a、6 bのそれぞれを第1マイクロチャネル1へ供給させて第1マイクロチャネル1内に二色相[6 a, 6 b]の着色連続相6を形成させる。この図3 (b) に図示する実施例においては、V字型を形成する第3及び第4マイクロチャネルは、好ましくは、第1マイクロチャネルと同一平面上になるように設けるのが好適である。また、このV字型を形成する交角 $\theta_5 = 90 \pm 80^\circ$ 、好ましくは $\theta_5 = 90 \pm 60^\circ$ の範囲で適宜選ぶことができる。

【0053】

また、本発明において、上述した第1マイクロチャネル及び第2マイクロチャネルの垂直切断口の形状として、例えば、円形、楕円形及び四角形（正方形、矩形、台形）等を挙げることができ、本発明においては、ガラス板、プラスチック板等に溝型にマイクロチャネルを形成させる微細加工の観点から、好ましくは、四角形（正方形、矩形）が好適である。そこで、例えば、これらのマイクロチャネル切断口の矩形（又は長方形）において、その切断口の長辺が $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ で、その切断口の短辺が $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲で適宜選ぶことができるが、好ましくは、それぞれの下限値は $1 \mu\text{m}$ 以上であることが好適である。

【0054】

以上から、本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャネル式製造装置の代表一例を、概念斜視図として図4に図示した。図4において、第3マイクロチャネル3及び第4マイクロチャネル4に、それぞれ異なる単色着色連続相6 a、6 bを供給し、第1マイクロチャネル1内に2色相の着色連続相を形成・移送させる。次いで、この着色連続相[6 a, 6 b]は、この第1マイクロチャネル

1の端部の両側に設けられているサイド・マイクロチャネル5₁, 5₂から第2マイクロチャネル2に向けて供給される球状粒子化相7の流れの中に順次突出される。

【0055】

また、本発明においては、図6(a)、(b)及び(c)に概念図として示す装置システム図から明らかなように、第1マイクロチャネルから突出させた着色連続相を球状化させる球状粒子化相である第2マイクロチャネルの複数個を横方向に横列させるか(図6(a)及び(b)を参照)、又は縦方向に多段に積層させた(図6(c)を参照)、それぞれの各第2マイクロチャネルに、それぞれ共通するように第1マイクロチャネルを設けることにより、本発明による着色球状ポリマー粒子の量産を行うことができる。また、量産をするに際しては、この本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャネル式製造装置に、特に粒子径及び粒子形成数の制御等を、通常の数値制御システム(図7参照)を組み入れて適宜実施させることができる。

【0056】

【実施例】

以下に、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例にいささかも限定されるものではない。

【0057】

(実施例1)

重合性単量体として、ブチルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてカーボンブラック(三菱化学製MA-100)1重量部をサンドミルを用いて分散し、ラジカル重合開始剤として過酸化ラウロイル0.5部を溶解し、着色連続相用反応性溶液Aとした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール(クラレ製;PVA235)1重量部を溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、図-1のようなT字に交差するマイクロチャネル装置を用いたが第1マイクロチャネルは、縦0.1mm、横0.1mmで正方形の

断面を持った流路で、第2マイクロチャンネルは、縦0.1mm、横0.2mmで長方形の断面を持った流路である。

次に、図-1のようなT字型に交差したマイクロチャンネルの第1マイクロチャンネル側より、A溶液を0.1ml/hrで第2マイクロチャンネルを50ml/hrで流れる流動媒体B中に突出させ、その後、管内径1mmのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）チューブに流しながら、90℃温水浴中を通し重合を行なった。

以上の操作により黒色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られ、できた粒子の粒子径は40ミクロンで、CV値は12%であった。

【0058】

（実施例2）

重合性単量体1として、イソボルニルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてカーボンブラック（三菱化学製；MA-100）0.3重量部をサンドミルを用いて分散し、UV重合開始剤としてベンゾフェノン0.5部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

次に重合性単量体2として、イソボルニルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてチタンホワイト（石原産業製 R-550）0.3重量部をサンドミルを用いて分散し、UV重合開始剤としてベンゾフェノン0.5部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-2とした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部を溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図-3aの装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、図-1のようなT字型に交差したマイクロチャンネルの第1マイクロチャンネル側より、A溶液を2ml/hrで第2マイクロチャンネルを10ml/hrで流れる流動媒体B中に突出させ、その後、管内径1mmのガラスチューブに流しながら、100Wの高圧水銀灯を用いて100mW/cm²で160秒間紫外線を照射し重合を行なった。

以上の操作により黒色／白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られ、できた粒子の粒子径は160ミクロンで、CV値は5%であった。

【0059】

(実施例3)

重合性単量体1として、イソボルニルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてカーボンブラック（三菱化学製；MA-100）1重量部をサンドミルを用いて分散し、熱重合開始剤としてクミルパーオキシネオデカネート0.5部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

次に重合性単量体2として、ブチルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてチタンホワイト（石原産業製；R-550）1重量部をサンドミルを用いて分散し、熱重合開始剤としてクミルパーオキシネオデカネート0.5部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-2とした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部を溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図-3bの装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、図-2のような4本の流路が交差したマイクロチャンネルの真ん中の第1マイクロチャンネル側より、A溶液を1ml/hrで、その両側から流れてくる第2および第3マイクロチャンネルを30ml/hrずつで流れる流動媒体B中に突出させ、その後、管内径1mmのPTFEチューブに流しながら、90℃温水浴中を通し重合を行なった。

以上の操作により黒色／白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られ、できた粒子の粒子径は100ミクロンで、CV値は2%であった。

【0060】

(実施例4（部分重合、UV）)

重合性単量体1として、イソボルニルアクリレート100重量部にベンゾフェノン0.2重量部、分子量調節剤としてノルマルドデシルメルカプタン0.5部を添加し、ブラックライトにて20秒間紫外線を照射し、ポリマー分45%、粘

度 100 cp の部分重合物を得た。このものに着色剤としてカーボンブラック（三菱化学製；MA-230）0.3 重量部をサンドミルを用いて分散し、UV 重合開始剤としてベンゾフェノン 0.5 部を溶解し、着色連続相用反応性溶液 A-1 とした。

次に重合性単量体 2 として、イソボルニルアクリレート 100 重量部にベンゾフェノン 0.2 重量部、分子量調節剤としてノルマルドデシルメルカプタン 0.5 部を添加し、ブラックライトにて 20 秒間紫外線を照射し、ポリマー分 45%、粘度 130 cp の部分重合物を得た。このものに着色剤としてチタンホワイト（石原産業製；R-820）0.3 重量部をサンドミルを用いて分散し、UV 重合開始剤としてベンゾフェノン 0.5 部を溶解し、着色連続相用反応性溶液 A-2 とした。

次に、イオン交換水 100 重量部に 88% ケン化ポリビニルアルコール 1 重量部を溶解させたものを水性の流動媒体 B とした。

使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図-3a の装置を用いて A-1 および A-2 を合流させ、次に、図-1 のような T 字型に交差したマイクロチャンネルの第 1 マイクロチャンネル側より、A 溶液を 0.1 ml/hr で第 2 マイクロチャンネルを 100 ml/hr で流れる流動媒体 B 中に突出させ、その後、管内径 1 mm のガラスチューブに流しながら、100 W の高圧水銀灯を用いて 100 mW/cm² で 20 秒間紫外線を照射し重合を行なった。

以上の操作により黒色／白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られ、できた粒子の粒子径は 20 μ m で、CV 値は 5% であった。

【0061】

（実施例 5）

重合性単量体 1 として、トリロキシエチルアクリレート 100 重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート 1 重量部に、着色剤としてカーボンブラック（三菱化学製；MA-100）1 重量部をサンドミルを用いて分散し、熱重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 0.5 部を溶解し、着色連続相用反応性溶液 A-1 とした。

次に重合性単量体 2 として、パーフロロアルキル（共栄社製；FA-108）

100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてPTFEパウダー5重量部をサンドミルを用いて分散し、熱重合開始剤としてクミルパーオキシネオデカネート0.5部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-2とした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部を溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図-3bの装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、図-2のような4本の流路が交差したマイクロチャンネルの真ん中の第1マイクロチャンネル側より、A溶液を0.5ml/hで、その両側から流れてくる第2および第3マイクロチャンネルを10ml/hずつで流れる流動媒体B中に突出させ、その後、管内径1mmのPTFEチューブに流しながら、90℃温水浴中を通し重合を行なった。

以上の操作により黒色/白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られ、できた粒子の粒子径は200ミクロンで、CV値は3%であった。

【0062】

(実施例6)

重合性単量体1として、エチレンジアミンの100重量部に、着色剤としてカーボンブラック（三菱化学製；MA-100）2重量部をサンドミルを用いて分散し、重合促進剤としてジブチル錫ラウレート0.1部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

同様に次に重合性単量体2として、エチレンジアミンの100量部に、着色剤としてチタンホワイト（石原産業製 R-820）2重量部をサンドミルを用いて分散し、重合促進剤としてジブチル錫ラウレート0.1部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-2とした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部、および、ヘキサメチレンジアミンを溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図-3aの装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、図-1のようなT字型に交差したマイクロチ

チャンネルの第1マイクロチャンネル側より、A溶液を5ml/hrで第2マイクロチャンネルを100ml/hrで流れる流動媒体B中に突出させ、その後、攪拌機付の小型ガラス容器に入れ、水浴を使って80℃で30分硬化させた。以上の操作により黒色/白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られ、得られた粒子の粒子径は100ミクロンで、CV値は20%であった。

【0063】

【発明の効果】

以上から、本発明によるO/W型又はW/O型の関係にある着色物連続相の第1マイクロチャンネルと球状粒子化相の第2マイクロチャンネルを組み入れてなるマイクロチャンネル式製造装置を用いることで、ほぼ層流状態になる1色相又は2色相の重合硬化性樹脂成分からなる着色物連続相を構成させて第1マイクロチャンネル内に移送させ、球状粒子化相の第2マイクロチャンネルに突出させることで、例えば、2色相が混ざらない明確に色分けされた2色相球状樹脂粒子が、平均粒子径1~400 μ mで、平均粒子径の分布度が小さい着色球状ポリマー粒子を提供することができる。

【0064】

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置一例の概念図及び球状粒子化の形成を表す図である。

【図2】

本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置としての他の一例を表す概念図である。

【図3】

本発明に用いる2色相の着色連続相を形成させる方式例を表す図である。

【図4】

本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置の体表例を示す概念斜視図である。

【図5】

高速度ビデオカメラ撮影による本発明による 2 色着色球状ポリマー粒子の形成過程を表す。

【図 6】

本発明による着色球状ポリマー粒子の量産に用いるマイクロチャネル式製造装置の概念図を表す。

【図 7】

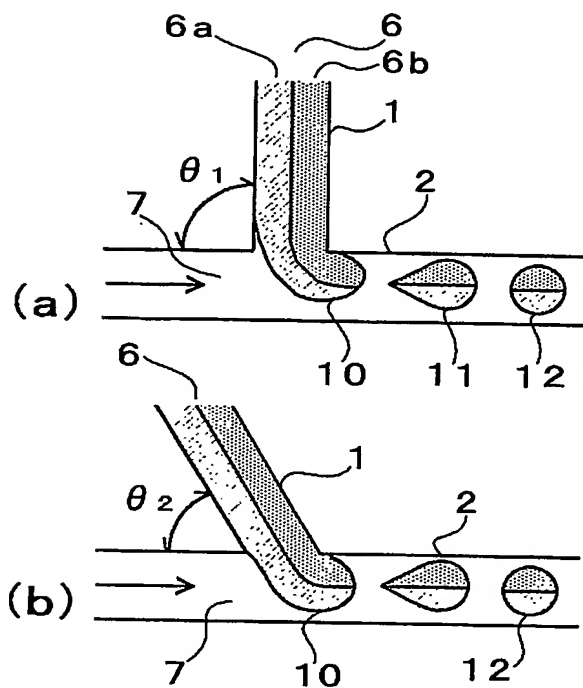
数値制御のシステム図を表す。

【符号の説明】

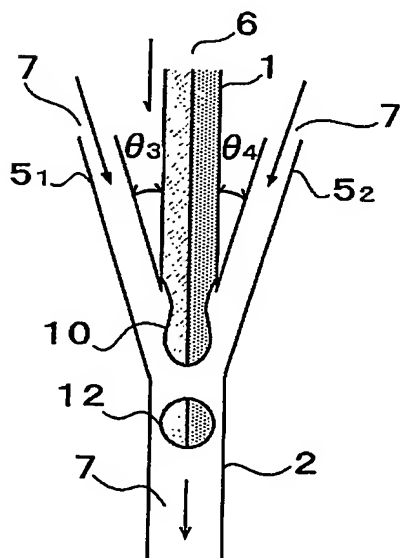
- 1 第 1 マイクロチャネル
- 2 第 2 マイクロチャネル
- 3 第 3 マイクロチャネル
- 4 第 4 マイクロチャネル
- 5 1, 5 2 サイド・マイクロチャネル
- 6 着色連続相
- 6 a, 6 b 単色着色連続相
- 7 球状粒子化相
- 1 0 着色連続相突出物
- 1 2 2 色着色球状ポリマー粒子
- 1 3 2 色着色球状ポリマー粒子の回収口
- 1 4 球状粒子化相の供給口
- 1 5 a、1 5 b 単色着色連続相の供給口

【書類名】 図面

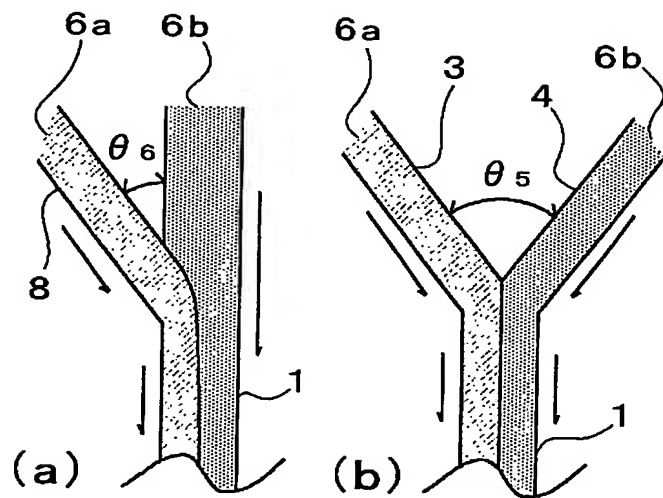
【図 1】



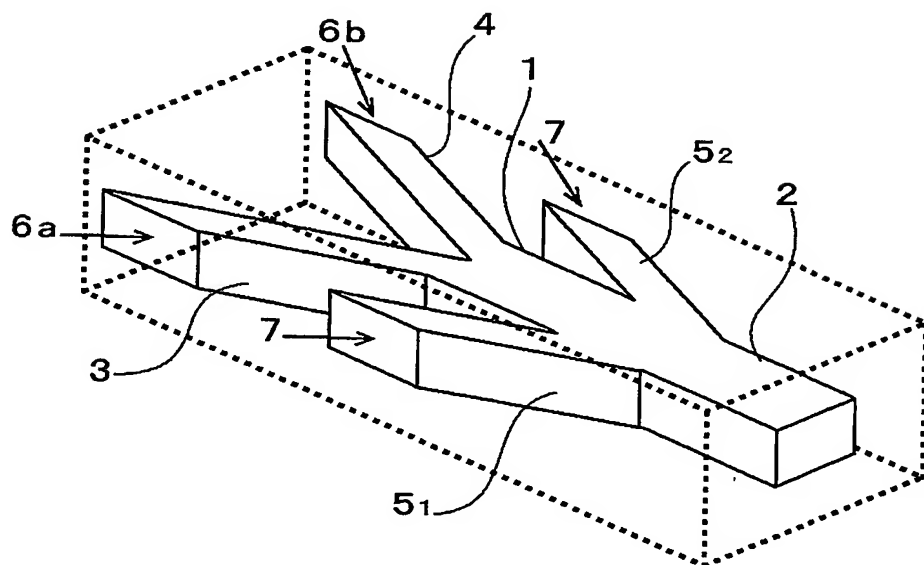
【図 2】



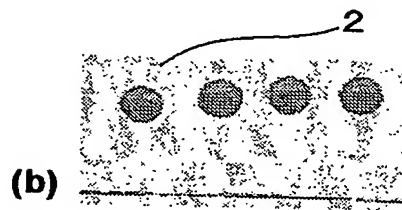
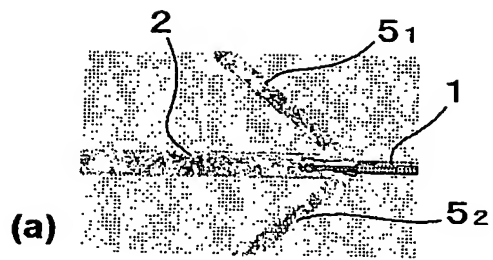
【図 3】



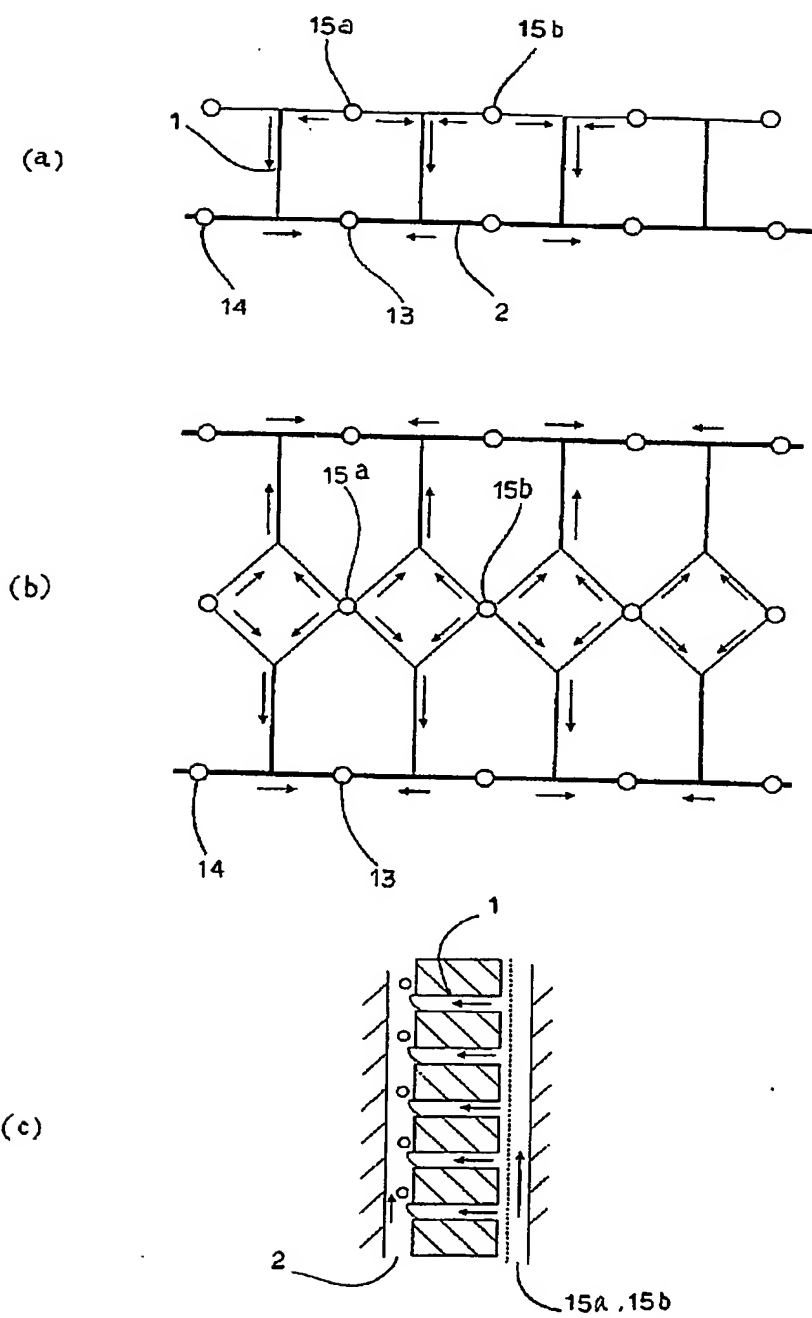
【図 4】



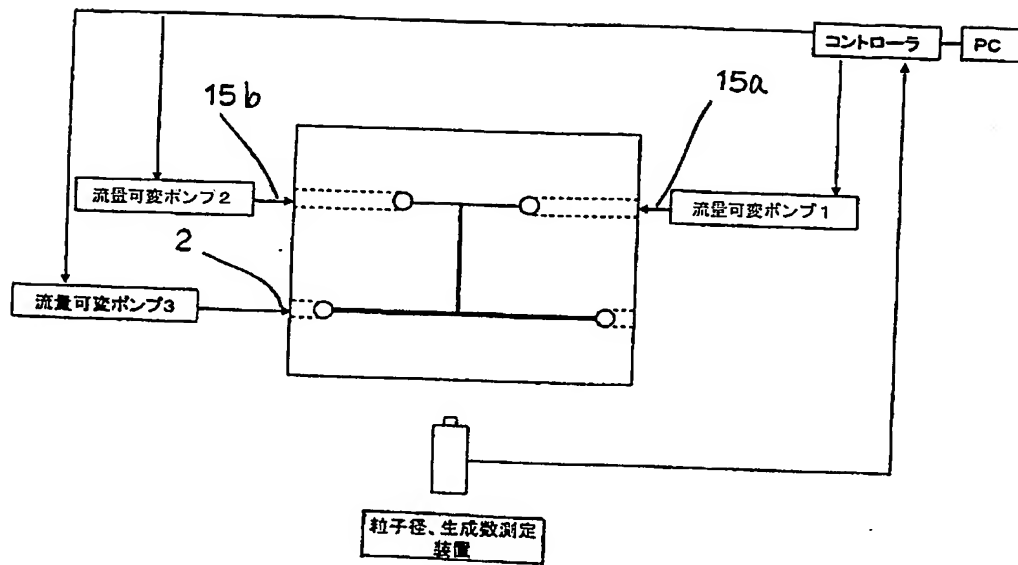
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 キャラクタ、グラフィック、画像表示等のディスプレイ等に有用の 2 色に色分けされた単分散性着色球状粒子で、ディスプレイ性の観点から 2 色相が、電気的、磁性的に反転表示性の 2 色球状粒子、その新規な製造方法及びその製造装置を提供することである。

【解決手段】 異なる色相の着色物連続相 6 a、6 b と球状粒子化分散相 7 とが互いに O/W 型又は W/O 型の関係にあつて、重合性樹脂成分を含有する流動性分散媒中に、着色染料を分散させてなる異なる色相の着色物連続相 6 a、6 b を第 1 マイクロチャンネル 1 に移送させ、所定の（流速）フロー F_2 (ml/h) で第 2 マイクロチャンネル 2 内に流れる球状粒子化分散相 7 に連続又は間欠的に突出させ球状化された 2 色相の着色物連続相中の重合性樹脂成分を硬化させて着色球状ポリマー粒子を形成させるマイクロチャネル製造方法、それに用いるマイクロチャネル式製造装置である。

【選択図】 図 4

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-355419
受付番号	50201852570
書類名	特許願
担当官	井筒 セイ子 1354
作成日	平成15年 2月 5日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000202350
【住所又は居所】	東京都豊島区高田3丁目29番5号
【氏名又は名称】	綜研化学株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	502289363
【住所又は居所】	東京都杉並区荻窪4-18-18
【氏名又は名称】	鳥居 徹
【特許出願人】	
【識別番号】	000235576
【住所又は居所】	神奈川県横浜市都筑区荏田東三丁目4番26号
【氏名又は名称】	樋口 俊郎

次頁無

特願 2002-355419

出願人履歴情報

識別番号

[000202350]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都豊島区高田3丁目29番5号

氏 名

綜研化学株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 5 5 4 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 2 2 8 9 3 6 3]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都杉並区荻窪 4 - 1 8 - 1 8

氏 名

鳥居 徹

特願 2002-355419

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000235576]

1. 変更年月日

1995年 4月11日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県横浜市都筑区荏田東三丁目4番26号

氏 名

樋口 俊郎